



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 42 40 743 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 09 K 19/02**

C 09 K 19/38  
C 09 K 19/36  
C 09 D 17/00  
C 09 D 11/02  
C 09 D 5/22  
C 09 D 5/32  
C 08 J 3/20

// C09K 19/50, C09D 161/06, 161/20, 167/00, 131/04, 163/00, 175/04, 123/06, 115/02, 123/28, 161/02, 133/04, 155/02, 101/10,  
101/18, 177/00, 169/00, 123/12, 125/06, 127/18, 127/04, G09F 9/35

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑯ Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München, DE

⑯ Erfinder:

Müller-Rees, Christoph, Dr., 8023 Pullach, DE;  
Maurer, Robert, Dr., 8000 München, DE; Stohrer,  
Jürgen, Dr., 8000 München, DE; Csellich, Franz, 8025  
Unterhaching, DE; Jung, Silvia, 8000 München, DE;  
Kreuzer, Franz-Heinrich, Dr., 8033 Martinsried, DE

⑯ Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, ihre Herstellung und Verwendung

⑯ Die Erfindung betrifft Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, ihre Herstellung und Verwendung. Diese Pigmente sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen und Pigmenten bestehen, wobei die gegebenenfalls vorhandenen weiteren Farbstoffe und Pigmente nicht als Träger für die orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase dienen.

DE 42 40 743 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04.94 408 023/252

12/44

DE 42 40 743 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, ihre Herstellung und Verwendung.

Die im Stand der Technik am weitesten verbreiteten Pigmente bestehen aus Partikeln, die einen Teil des einfallenden Lichtes absorbieren und den Rest reflektieren. Der reflektierte Teil des Lichtes bestimmt den Farbeindruck.

Daneben gibt es Pigmente, die ihre Farbigkeit Interferenzeffekten verdanken. Diese Pigmente sind als Perlglanzpigmente bekannt. Sie bestehen aus einem Trägermaterial, meist Glimmerplättchen, auf das dünne Schichten von Substanzen mit unterschiedlicher optischer Dichte aufgebracht sind. Diese Schichten bestehen häufig aus Schwermetallverbindungen (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1976, Band 18, S. 631–634). Die Anwendung von schwermetallhaltigen Perlglanzpigmenten ist aus Gründen der Umweltbelastung bei ihrer Verarbeitung und Entsorgung problematisch.

In der EP-A-383 376 ist die Verwendung von cholesterischen Flüssigkristallen an Stelle der Schwermetallverbindungen zur Beschichtung von Glimmerplättchen und anderen organischen und anorganischen Trägermaterialien beschrieben. Die Verwendung der cholesterischen Flüssigkristalle vermeidet zwar den Nachteil einer schwermetallhaltigen Beschichtung, leidet je doch unter der Tatsache, daß die verwendeten Trägermaterialien selbst häufig schwermetallhaltig sind.

Für die Herstellung der genannten Pigmente sind zudem gewisse Anforderungen an Trägermaterial und Beschichtung zu stellen. So darf das Trägermaterial eine bestimmte Dicke nicht übersteigen, da sonst die Herstellung feinteiliger Pigmente erschwert wird. Bei der Verwendung von Glimmer oder Metallflittern sind die Trägermaterialien zwar sehr dünn, erfordern jedoch ein Coaten auf der Vorder- und Rückseite in genau einzuhalgenden Schichtdicken.

Aufgabe der Erfindung war es, Pigmente bereitzustellen, die die Nachteile des Stands der Technik vermeiden und neuartige Farbeffekte mit zirkular polarisiertem Licht ermöglichen.

Die Aufgabe wird gelöst durch Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen und Pigmenten bestehen, wobei die gegebenenfalls vorhandenen weiteren Farbstoffe und Pigmente nicht als Träger für die orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase dienen.

Unter Farbigkeit ist im Sinne der Erfindung nicht nur der mit dem menschlichen Auge wahrnehmbare Farbeindruck des Wellenlängenbereichs des sichtbaren Lichtes zu verstehen, sondern ebenso der mit dem menschlichen Auge nicht wahrnehmbare aber mittels bekannter Geräte wie UV- und IR-Spektrometer meßbare Farbeindruck im Bereich von 100 bis 1000 nm. Der Farbeindruck ist im Bereich von 400 bis 700 nm am stärksten ausgeprägt.

In einer Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Pigmente ausschließlich aus einer Interferenzschicht, wobei diese Interferenzschicht aus orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase besteht. Die Farbigkeit dieser Pigmente beruht somit ausschließlich auf einem Interfe-

renzeffekt. Das von diesen Pigmenten reflektierte Licht ist zirkular polarisiert.

In einer anderen Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Pigmente zusätzlich zu den orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase andere Farbstoffe oder Pigmente. Geeignete Farbstoffe sind in den nichtpolymerisierten Ausgangssubstanzen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente löslich. Geeignete zusätzliche Pigmente sind mit den nichtpolymerisierten Ausgangssubstanzen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente mischbar. In dieser Ausführungsform sind die winkelabhängigen Farbeffekte der erfindungsgemäßen Pigmente mit zusätzlichen Farbeffekten der bekannten Pigmente und Farbstoffe kombiniert. Bevorzugt geeignet sind schwermetallfreie zusätzliche Pigmente. Enthalten die erfindungsgemäßen Pigmente beispielsweise Gasraß, wird der nicht reflektierte Anteil des einfallenden Lichtes im Pigment absorbiert. Der gewünschte Farbeindruck der Pigmente wird nicht durch eine eventuelle Reflexion des Untergrundes beeinträchtigt.

Die erfindungsgemäßen Pigmente enthalten kein Trägermaterial, auf welches die orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase aufgetragen sind.

Die erfindungsgemäßen Pigmente lassen sich beliebig miteinander mischen. Dadurch ist es erstmals möglich, beliebige definierte Farbeffekte, die mit dem Betrachtungswinkel variieren, mittels flüssigkristalliner Substanzen durch einfaches Abmischen herzustellen und so mittels flüssigkristalliner Substanzen andere Farben als reine Spektralfarben zu erzeugen. So lassen sich durch das Mischen erfindungsgemäßer Pigmente beispielsweise erstmals Purpurfarbtöne mittels flüssigkristalliner Substanzen herstellen.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind dadurch erhältlich, daß dreidimensional vernetzbare flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase gegebenenfalls nach Zumischen weiterer Farbstoffe und/oder Pigmente orientiert werden, dreidimensional vernetzt werden und auf die erwünschte Korngröße zerkleinert werden.

Bevorzugt werden die dreidimensional vernetzbaren flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase auf eine Unterlage aufgebracht, auf dieser Unterlage vernetzt und nach dem Vernetzen von der Unterlage abgelöst.

Flüssigkristalline Substanzen, die als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente geeignet sind, besitzen eine verdrillte Struktur mit einer Ganghöhe, die einer Wellenlänge des Lichtes im Bereich von UV bis IR entspricht. Diese Struktur findet sich beispielsweise bei cholesterischen Flüssigkristallen. Cholesterische Flüssigkristalle, oder allgemein flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase, die eine verdrillte Struktur mit einer gewünschten Ganghöhe besitzen, können aus nematischen, smektischen oder diskotischen Strukturen erhalten werden, indem man ihnen eine chirale Substanz zusetzt. Art und Anteil der chiralen Substanz bestimmen die Ganghöhe der verdrillten Struktur und damit die Wellenlänge des reflektierten Lichtes. Die Verdrillung der Struktur kann so groß sein, als auch rechtshändig sein. Die Ausgangssubstanzen müssen zudem polymerisierbar, polykondensierbar oder einer Polyaddition zugängliche Gruppen von denen zumindest ein Teil in Form di-, tri- oder höherfunktioneller Bausteine vorliegt, enthalten. Beispiele für solche Gruppen sind Methacryloxy- und Acryloxygruppen.

Geeignete Materialien und ihre Herstellung sind bei-

spielsweise in DE-C2-36 04 757, in EP-A2-358,208, in EP-A-0 066 137 (entspricht US 4,388,453) oder in der in D.J. Broer et al. in 14. Int. Liquid Conf., Abstracts II, 921 (1992) genannten Literatur beschrieben.

Bevorzugt geeignet sind dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane nach EP-A-358,208.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der erfindungsge-mäßen Pigmente können jedoch grundsätzlich alle chole-sterischen Flüssigkristalle dienen. Es kann eine Art von cholesterischem Flüssigkristall, es kann aber auch ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Flüssigkristalle eingesetzt werden; es kann ein Farbstoff, es können auch Gemische aus mindestens zwei Farbstoffen einge-setzt werden.

Der einzusetzende Farbstoff ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Pigment. Der im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Farbstoff ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im eingesetzten Flüssigkristall(gemisch) löslich. Vorzugsweise wird kein Gemisch von mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Substanzen, sondern eine einzelne reine cholesterische flüssigkristalline Substanz im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Das Zumischen der Pigmente und/oder Farbstoffe zu den übrigen Ausgangssubstanzen erfolgt in üblicher Art und Weise beispielsweise durch Einröhren. Das Zumischen der Farbstoffe und/oder Pigmente bewirkt im erfindungsgemäßen Pigment eine Kombination der winkelabhängigen Farbeffekte der flüssigkristallinen Substanzen mit dem oder den bekannten Farbeffekten der jeweiligen zugemischten Stoffe. Das Zumischen dieser Stoffe ändert jedoch nichts an den weiteren Verfahrensschritten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente.

Eine jeweils gewünschte Pigmentfarbe kann auch dadurch erhalten werden, daß definierte Flüssigkristall-Grundmischungen in geeigneten Mengenverhältnissen gemischt werden. Auch in diesem Falle ändern sich die weiteren Verfahrensschritte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente nicht. Die weitere Beschreibung des Herstellungsverfahrens gilt daher für alle Varianten der erfindungsmäßen Pigmente.

Flüssigkristalle mit verdrillten Phasen bilden ihre optischen Eigenschaften erst dann aus, wenn die einzelnen Moleküle in Schichten angeordnet sind und innerhalb einer Schicht einheitlich geordnet sind. Die Moleküle ändern dabei von Schicht zu Schicht ihre Vorzugsrichtung, so daß schraubenförmige Strukturen entstehen. Um dies zu erreichen, werden die Moleküle mittels bekannter Methoden wie beispielsweise durch Orientierungsschichten oder elektrische oder magnetische Felder orientiert. Solche Methoden sind beispielsweise aus den folgenden Literaturstellen bekannt: CA113 (22), 201523y; CA113 (14), 124523u; CA112 (18), 169216s; CA112 (16), 149138g; CA112 (4), 21552c; CA111 (16), 144258v; CA111 (4), 24780r.

Bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Pigmente werden die genannten Ausgangssubstanzen in bekannter Weise orientiert. Dies kann beispielsweise durch Aufrakeln auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glas-

## **Das Auf-rakeln flüssigkristalliner Polyorganosiloxane**

auf eine Folie ist beispielsweise aus EP-A-358,208 bekannt.

Die Vernetzung der orientierten flüssigkristallinen Substanzen erfolgt, wie für das jeweilige Material aus dem Stand der Technik bekannt. So können beispielsweise flüssigkristalline Polyorganosiloxane nach dem in der EP-A-66 137 beschriebenen Verfahren thermisch vernetzt werden. Die in der EP-A-358 208 beschriebenen flüssigkristallinen Polyorganosiloxane lassen sich photochemisch beispielsweise durch Bestrahlen mit UV-Licht dreidimensional vernetzen. Einen Überblick über Verfahren, orientierte Ausgangsstoffe photochemisch zu vernetzen, findet sich bei C.G. Roffey, *Photopolymerisation of Surf ace Coatings*, (1982) John Wiley & Sons, Chichester, S. 137 – 208.

Die vernetzten orientierten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase werden gegebenenfalls von der Unterlage abgelöst. Bei Verwendung einer Folie als Unterlage kann die mechanische Abtrennung der spröden vernetzten Flüssigkristalle von der Unterlage z. B. dadurch erfolgen, daß die Unterlage über eine Umlenkrille mit kleinem Durchmesser geführt wird. Dadurch blättert das vernetzte Material von der Folie ab. Jede andere Methode, mit der sich das polymerisierte Material von der Unterlage entfernen läßt, ist jedoch ebenso geeignet.

Das orientierte dreidimensional vernetzte trägerlose flüssigkristalline Material wird auf eine jeweils erwünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann z. B. durch Mahlen beispielsweise in Universalmühlen erfolgen. Je nach der erwünschten Anwendung der Pigmente können Korngrößen mit einem Durchmesser von etwa 10 mm bis zu einem  $\mu\text{m}$  hergestellt werden. Bevorzugt haben die Pigmente eine Korngröße zwischen 5 mm und 5  $\mu\text{m}$ . Die Pigmente haben eine Dicke zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5 bis 50  $\mu\text{m}$ .

Das Mahlgut kann anschließend zur Verengung der Korngrößenverteilung beispielsweise durch einen Siebprozeß klassiert werden.

Die erfundungsgemäßen Pigmente eignen sich zum Färben von unterschiedlichsten Materialien wie Lacken, Kunststoffen, Faserrohstoffen, Kosmetika oder von Druckfarben aller Art wie z. B. Siebdruckfarben. Die Pigmente werden dazu wie bekannte Pigmente in das jeweilige Material eingearbeitet. Die so hergestellten jeweiligen pigmenthaltigen Zusammensetzungen zeigen die gleichen farblichen Eigenschaften, die für die Pigmente selbst beschrieben wurden.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Zusammensetzungen, die mindestens ein erfindungsgemäßes Pigment enthalten. Insbesondere handelt es sich dabei um Zusammensetzungen, die neben den erfindungsgemäßigen Pigmenten noch mindestens eine Substanz aus der Gruppe Phenolharze, Aminharze, Alkydharze, Polyvinylacetatharze, Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyethylenharze, Chlorkautschukharze, Cyclokautschukharze, chloriertes Polypropylen, Ketonharze, Acrylatharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, oder mindestens eine Substanz aus der Gruppe Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Celluloseacetobutyryat, Celluloseacetopropionat

Alle vorgenannten Zusammensetzungen ermöglichen

vor allem in Verbindung mit glatten gekrümmten Flächen völlig neuartige Farbeffekte. Diese Flächen erscheinen in sich unterschiedlich gefärbt und diese unterschiedliche Farbung verändert sich noch je nach Standpunkt des Beobachters.

Erfnungsgemäße Zusammensetzungen enthaltend mindestens eine Substanz aus der Gruppe Phenolharze, Aminharze, Alkydharze, Polyvinylacetatharze, Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyethylenharze, Chlorkautschukharze, Cycloautschukharze, chloriertes Polypropylen, Ketonharze, Acrylatharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, sowie etwa 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtge- wicht) erfungsgemäße Pigmente zeigen nach Auftragen auf ein schwarzes Blech eine hohe Farbenbrillanz und eine vom Betrachtungswinkel abhängige variierende Farberscheinung. Das reflektierte Licht ist dabei zirkular polarisiert. Selbst wenn das in die Zusammensetzung eingearbeitete flüssigkristalline Polyorganosiloxan-Pigment in Korngrößen kleiner als 25  $\mu\text{m}$  verwendet wird, bleibt die hohe Farbenbrillanz und die vom Betrachtungswinkel abhängige variierende Farberscheinung erhalten.

Zusammensetzungen, die mindestens ein erfungsgemäßes Pigment sowie eine Substanz aus der Gruppe Phenolharze, Aminharze, Alkydharze, Polyvinylacetatharze, Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyethylenharze, Chlorkautschukharze, Cycloautschukharze, chloriertes Polypropylen, Ketonharze, Acrylatharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze enthalten, eignen sich besonders zur Beschichtung von metallischen Oberflächen. Werden solche Zusammensetzungen beispielsweise für die Lackierung von Kraftfahrzeugen eingesetzt, so erscheint ein derartig lackiertes Fahrzeug dem Beobachter im Vorbeifahren in verschiedenen Farben. Diese Farben lassen sich durch entsprechende Auswahl der eingesetzten Pigmente beliebig einstellen.

Die erfungsgemäßen Pigmente eignen sich weiterhin als Sicherheitsmarkierung. So können beispielsweise Lacke und Folien, die erfungsgemäße Pigmente mit einer Reflexion im UV- oder IR-Bereich enthalten, als für das menschliche Auge unsichtbare Markierungen und Sicherheitsmarken verwendet werden. Sie können anhand der Polarisation oder der Winkelabhängigkeit des reflektierten oder transmittierten Lichtes detektiert werden.

Fig. 1 zeigt die in Beispiel 7 beschriebene Betrachtung einer Oberfläche, die mit einem Lack, enthaltend erfungsgemäße Pigmente, beschichtet ist. Dabei bedeutet 1 Lichtquelle; 2 Betrachter; 3 beschichtete Oberfläche;  $\alpha$  Einfallswinkel, Winkel zwischen der Flächennormalen und der Lichtquelle;  $\beta$  Beobachtungswinkel, Winkel zwischen der Flächennormalen und dem Beobachter.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

### Beispiel 1

#### A: Polyorganosiloxane mit methacrylsäurehaltigen

Die Lösung, in der 6 g des Polyorganosiloxans mit methacrylsäurecholesterinester (erhältlich gemäß DE-A 31 10 048), 178 g 4-(prop-2-en-1-oxy)benzoësäure(4-trimethylsiloxyphenyl)ester (erhältlich gemäß EP-A-358 208, Seite 9, Abschnitt C) und 56,9 g Tetramethylcyclotetrasiloxan in 400 ml Toluol wurde in Gegenwart

von 24 mg Dicyclopentadienplatindichlorid 1 h und nach Zusatz einer Lösung von 1,2 g NaOH in 50 ml Ethanol weitere 7 h unter Rückfluß gekocht, um den Silylether zu spalten. Die Reaktionsmischung wurde auf 1/3 ihres Volumens im Rotationsverdampfer eingeengt, mit 7,5 g p-Toluolsulfonsäure und 154 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und 1 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde zweimal mit Methylenchlorid/Ethanol umgefällt.

Das Produkt hatte folgende physikalische und thermodynamische Daten: Glaspunkt: 14°C, Klärpunkt: 141°C.

### B Darstellung eines Pigments

4 g des Polyorganosiloxans, hergestellt wie in A beschrieben, wurden auf 70°C erwärmt und mit 0,11 g 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) unter Umrühren homogen vermischt. Man erhielt eine rötlich schimmernde, zähflüssige LC-Masse. Das flüssigkristalline Material wurde bei 120°C mit Hilfe einer Rakel auf eine Polyethylenterephthalatfolie (Hoechst AG, Geschäftsbereich Folien, 6200 Wiesbaden 1) in Schichtdicken von 15  $\mu\text{m}$  aufgetragen, wobei die Folie unter der fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wurde. Gleichzeitig erfolgte aufgrund des Schergefäßes zwischen Rakel und Folie die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle, was durch eine rote Farberscheinung der Flüssigkristallschicht sichtbar wurde. Anschließend wurde diese Schicht mit Hilfe einer Quecksilberentladungslampe (80 W/cm) 5 Sekunden bestrahlt und so dreidimensional vernetzt. Der auf der Folie entstandene Film war im heißen und kalten Zustand klebfrei und spröde. Er hatte eine Reflexionswellenlänge von 560 nm. (Einfallswinkel und Beobachtungswinkel 450, siehe Fig. 1). Die mechanische Abtrennung des auf diese Weise erhaltenen flüssigkristallinen Materials von der Unterlage wurde dadurch erreicht, daß die Folie über eine Umlenkrolle mit 10 cm Durchmesser geführt wurde und so das vernetzte Material vom Träger abblättert. Das Mahlen des vernetzten, substratfreien Materials wurde in einer Universalmühle durchgeführt. Durch 5minütiges Mahlen der überwiegend in Blättchenform (Größe: einige Millimeter bis Zentimeter) anfallenden vernetzten Polyorganosiloxane entstand eine pulverförmige Fraktion. Das Mahlgut wurde dann zur Verengung der Korngrößenverteilung einem Siebprozeß unterworfen. Dazu wurden die gemahlenen Pigmente mittels eines Analysensiebes mit einer Maschenweite von 100  $\mu\text{m}$  gesiebt.

### Beispiel 2

#### A Herstellung einer blauen Flüssigkristallmischung

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 6 g des Polyorganosiloxans hergestellt. Dieses wurde in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 2,6 g Methacrylsäurecholesterinester (hergestellt wie in De Visser et al., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.: 1990, 28, 2031) und 10 g 4-(2,4,4,6-tetramethyl-3-siloxan-2-yl)-2-methyl-2-oxo-1-phenylpropan (erhältlich unter der Bezeichnung Q130 von Wako Chemicals GmbH, 4040 Neuss) zugegeben.

Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsverdampfer entfernt. Es entstand eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten: Glaspunkt: 4°C, Klärpunkt: 132°C.

## B Darstellung eines Pigments

4 g der LC-Masse, hergestellt wie unter A beschrieben, wurden auf 70°C erwärmt und mit 0,11 g 2-Methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholino-Propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) unter Umrühren homogen vermischt. Das flüssigkristalline Material wurde weiterverarbeitet wie unter B in Beispiel 1 beschrieben, wobei es mit einer Temperatur von 80°C auf der Folie aufgetragen und photochemisch vernetzt wurde. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 400 nm. Die Pigmente hatten eine intensiv blaue Farbe.

## Beispiel 3

## A Darstellung eines polymerisierbaren Monomeren

## Methacryloxybenzoësäure(4-ethylphenyl)ester

Eine Lösung von 16,9 g 4-Trimethylsilyloxybenzoësäure(4-ethyl)phenylester (hergestellt analog der Vorschrift in EP-A-358 208, Seite 9, Abschnitt C) in 15 ml Toluol und 10 ml Ethanol wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend durch Erhitzen auf 100°C für 60 min von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die verbliebenen 13,3 g 4-Hydroxybenzoësäure(4-ethyl)phenylester wurden zusammen mit 30 g Methacrylsäureanhydrid und 1,2 g Toluolsulfonsäure in 15 ml Toluol gelöst und 1 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

## B Herstellung einer roten Flüssigkristallmischung

6 g des Polyorganosiloxans, hergestellt wie in Beispiel 1A wurden in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 1,5 g Methacryloxybenzoësäure(4-ethylphenyl)ester (hergestellt wie in Bsp. 3A) und 7,5 mg Aluminiumkupferon (erhältlich unter der Bezeichnung Q 1301 bei Wako Chemicals GmbH, 4040 Neuss) zugegeben. Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsverdampfer entfernt.

Es entsteht eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten: Glaspunkt: -2°C, Klärpunkt: 124°C.

## C Darstellung eines Pigments

Die so erhaltene Mischung wurde behandelt wie in Beispiel 2B beschrieben. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 630 nm. Man erhält Pigmente mit einer intensiv roten Farbe.

## Beispiel 4

## A Herstellung einer grünen Flüssigkristallmischung

2,8 g der roten Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 3B beschrieben) 1,2 g der blauen Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 1A beschrieben) und 0,11 g 2-Methyl-1-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholino-Propanon-1 (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, 6140 Bensheim 1) wurden unter Umrühren homogen vermischt. Man erhält eine grünlich schimmernde, zähflüssige LC-Masse mit folgenden thermodynamischen Daten: Glaspunkt: 2°C,

Klärpunkt: 128°C.

## B Darstellung eines Pigments

5 Die so erhaltene Mischung wurde wie in Beispiel 2B beschrieben weiterverarbeitet, indem sie bei einer Temperatur von 80°C auf eine Folie aufgetragen und photochemisch vernetzt wurde. Der auf der Folie entstandene Film hatte eine Reflexionswellenlänge von 530 nm. Man erhält Pigmente mit einer intensiv grünen Farbe.

## Beispiel 5

## A Herstellung einer grünen Flüssigkristallmischung

15 Aus 2 g 11-Methacryloxyundecansäurecholesterinester (hergestellt nach P.J.Shannon et al., Macromolecules, 1984, 17, 1873-1876), 2 g 4-Methacryloxybutansäurecholesterinester (hergestellt nach P.J.Shannon et al., Macromolecules, 1984, 17, 1873-1876) und 0,1 g Hexandioldiacrylat (erhältlich von Janssen Chimica, 4057 Brüggen 2) wurde durch Erwärmen auf 50°C und Rühren eine homogene, grün schillernde Mischung hergestellt.

## B Darstellung eines Pigments

25 Die so erhaltene Mischung wurde, wie in Beispiel 2B beschrieben, zu Pigmenten weiterverarbeitet (Temperatur auf der Folie: 30°C). Man erhält Pigmente mit einer intensiv grünen Farbe.

## Beispiel 6

## 35 Herstellung eines Pigments, enthaltend Gasruß

In 10 g einer Mischung, erhalten wie in Beispiel 4 A, wurden durch Rühren 0,2 g FWI(HCC)-Gasruß (Degussa, Frankfurt) homogen eingearbeitet. Die so erhaltene 40 Mischung wurde, wie in Beispiel 2B beschrieben, weiter verarbeitet. Man erhält Pigmente mit einer intensiv grünen Farbe auch auf weißem Untergrund.

## Beispiel 7

## 45 Herstellung und Anwendung eines Lackes, enthaltend grüne Pigmente

50 1 g der in Beispiel 4 hergestellten Pigmentfraktion (Teilchengröße < 100 µm) wurden 5 Minuten unter Rühren in 2 g Verdünner (Permacron Supercryl, Verdünnung 3054, Fa. Spies und Hecker, 5000 Köln) dispergiert. Diese Dispersion wurde in ein Gemisch aus 5 g Lack (Permacron MS Klarlack 8010, Spies und Hecker) 55 und 2,5 g Härter (Permacron MS Spezial Härter 3368, Spies und Hecker) zugegeben. Die so erhaltene Lackformulierung wurde mit Hilfe einer Farbspritzpistole (Fa. Sata-Farbspritztechnik GmbH, Ludwigsburg) in Form feiner Tröpfchen auf ein mit schwarzer Farbe grundiertes Blech (Größe: 20 x 25 cm) gleichmäßig aufgesprüht. Nach dem Lackieren wurde 10 Minuten lang 60 der Lackfilm im 100°C-Luftbadeofen getrocknet. Der so hergestellte Lack hat die gleiche Farbe und Lackformulierung wie beschrieben, aber ohne Katalysatoren (siehe Beispiel 2B) und wurde zweimal aufgetragen.

Das resultierende Blech zeigt eine grüne Farbe hoher Brillanz, wenn die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  klein sind (Fig. 1). Mit zunehmenden Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  geht die grüne Farbe kontinuierlich in eine blaue Farbe über. Bei gekrümm-

ten Flächen und diffusen, nicht gerichtetem Licht sind somit je nach Betrachtungswinkel mehrere Farben zwischen grün und blau gleichzeitig sichtbar.

## Beispiel 8

5

## Herstellung und Anwendung eines Lackes, enthaltend Mischungen erfundungsgemäßer Pigmente

1 g blauer Pigmente, hergestellt wie in Beispiel 2 beschrieben, und 1 g roter Pigmente, hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben, wurden in 4 g Verdünner 5 Minuten unter Röhren dispergiert, wie in Beispiel 7 beschrieben weiter verarbeitet und auf ein schwarz grundierte Blech aufgesprührt. Das Blech wurde wie in Beispiel 7 beschrieben mit einer Clearcoat-Schutzschicht versehen. Man beobachtet eine purpurine Farbe hoher Brillanz für kleine Werte von  $\alpha$  und  $\beta$ , die bei zunehmenden Winkeln  $\alpha$  und  $\beta$  kontinuierlich in einen türkisartigen Farbton übergeht.

## Beispiel 9

20

## Bestimmung der Polarisation des reflektierten Lichtes

25

Betrachtet man das nach Beispiel 4 beschichtete Blech durch einen Polarisator für linkszirkular-polarisiertes bzw. rechtszirkular-polarisiertes Licht, so ist die Reflexionsfarbe im ersten Fall sichtbar, während im zweiten Fall das Blech schwarz erscheint.

30

## Beispiel 10: Einarbeitung grüner Pigmente in Hart-PVC

90 Gewichtsteile Hart-PVC (erhältlich bei der Wacker-Chemie GmbH, München unter der Bezeichnung Vinnol H 70 F), 10 Gewichtsteile Phthalsäure-bis-(2-ethylhexylester) (Janssen Chimica, 4057 Brüggen 2), 2 Gewichtsteile Hostastab SnOS 661 (Hoechst AG, Frankfurt), 1 Teil teilverseiftes Esterwachs aus Montansäure (Wachs OP; Hoechst AG, Frankfurt) und 10 Gewichtsteile grüne Pigmente aus Beispiel 4 wurden zusammengegeben und mit einer Walze bei 150°C und einer Friktion von 1 : 1,1 10 min homogenisiert. Die entstandene Masse wurde bei 170°C in einer Presse zu Platten verarbeitet. Die Platten zeigen die gleichen grünblauen Farbeffekte wie das in den vorigen Beispielen beschriebene beschichtete Blech.

## Beispiel 11: Einarbeitung grüner Pigmente in Weich-PVC

50

100 Gewichtsteile Weich-PVC (erhältlich bei der Wacker Chemie GmbH München unter der Bezeichnung Vinnol P 70), 50 Gewichtsteile Phthalsäure-bis-(2-ethylhexylester), 1 Teil Barium-Zink Stabilisator (erhältlich als Irgastab BZ 505 bei der Firma Ciba AG, Basel) und 7,5 Gewichtsteile der in Beispiel 4 hergestellten grünen Pigmente wurden zusammengegeben, homogenisiert und auf eine Glasplatte aufgegossen. Nach 10minütigem Gelieren im Trockenschrank bei 180°C erhält man einen transparenten Film, der einer nicht veränderten herkömmlichen grünen Farbe entspricht. Beispiele beschrieben zuweilen.

## Patentansprüche

65

1. Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie

aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase sowie gegebenenfalls weiteren Farbstoffen und Pigmenten bestehen, wobei die gegebenenfalls vorhandenen weiteren Farbstoffe und Pigmente nicht als Träger für die orientierten dreidimensional vernetzten flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase dienen.

2. Pigmente nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß sie als orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase Organosiloxane enthalten, bei denen die Zahl der polymerisierbaren Gruppen mindestens zwei beträgt.

3. Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als orientierte dreidimensional vernetzte Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase mindestens zwei Organosiloxane gemäß Anspruch zwei enthalten.

4. Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteres Pigment Ruß enthalten.

5. Pigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 1 bis 100 µm und einen Durchmesser von 1 bis 10 000 µm haben.

6. Verfahren zur Herstellung von Pigmenten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dreidimensional vernetzbare Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase gegebenenfalls nach Zumißchen weiterer Pigmente und/oder Farbstoffe orientiert werden, dreidimensional vernetzt werden und auf eine erwünschte Korngröße zerkleinert werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen zum Orientieren auf eine Unterlage aufgebracht werden und von dieser vor dem Zerkleinern wieder abgelöst werden.

8. Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Pigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich noch mindestens eine Substanz aus der Gruppe Phenolharze, Aminharze, Alkydharze, Polyvinylacetatharze, Epoxidharze, Polyurethanharze, Polyethylenharze, Chlorkautschukharze, Cyclokautschukharze, chloriertes Polypropylen, Ketonharze, Acrylatharze, Melaminharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, oder mindestens eine Substanz aus der Gruppe Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylen-terephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze enthält.

9. Verwendung von Pigmenten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 zum Einarbeiten in Lacken, Kunststoffen, Masernostoffen, Druckfarben, oder kosmetischen Zubereitungen.

10. Verwendung von Pigmenten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Sicherheitsmarkierung.

DE 42 40 743 A1

11

12

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

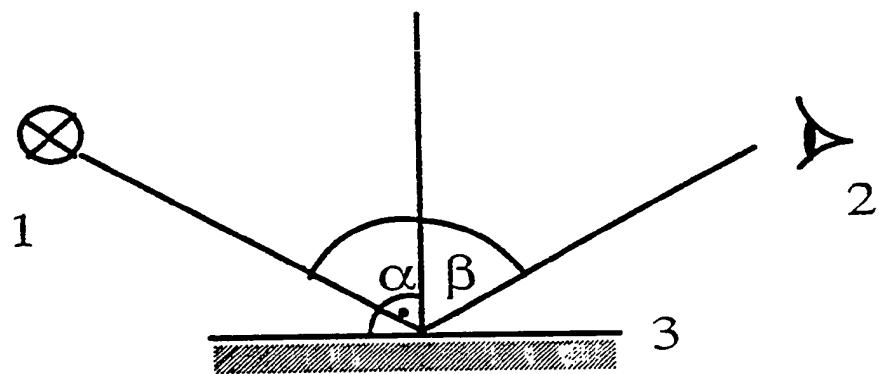


Fig. 1